Ueber das

Cuminoin und Anisoin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

Universität Freiburg

vorgelegt

von

Magnus Bösler

aus Saalfeld.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1881.

Ueber das

Cuminoin und Anisoin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

Universität Freiburg

vorgelegt

von

Magnus Bösler

aus Saalfeld.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1881.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0125

Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Prof. Emil Fischer in München während des Winters 1880/81 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer an dieser Stelle für den, mir bei dieser Arbeit sowie bei meinen bisherigen Studien gütigst ertheilten Rath und Beistand, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Im Jahre 1823 beobachtete Stange[1]) bei der Rectification von blausäurehaltigem Bittermandelöl mittelst Aezkali, die Bildung eines eigenthümlichen schön krystallisirenden Körpers. Die gleiche Beobachtung machte fast zu der gleichen Zeit Robiquet,[2]) der diesen Körper als Bittermandelölkampher oder Kamphorid bezeichnete. Beide Forscher jedoch stellten nur oberflächliche Versuche mit demselben an, und waren über die Natur und die Zusammensetzung desselben vollständig im Unklaren.

Erst Liebig und Wöhler[3]) ermittelten seine Zusammensetzung und die Beziehungen desselben zum Bittermandelöl, und gaben ihm den Namen Benzoin.

Zinin[4]) wies später nach, dass die Benzoinbildung nur unter dem Einflusse von Cyanalkalien vor sich geht, und dass bei Einwirkung von Cyanquecksilber, Cyanzink oder Chloriden kein Benzoin entsteht.

Welche Rolle jedoch die Cyanalkalien bei diesem Vorgang spielen, ist bis heute noch nicht aufgeklärt.

---

1) Repert. f. Pharm. 16. 93.
2) Annal. d. Chem. u. Phys. 21. 254.
3) Annal. d. Chem. u. Pharm. 3. 276.
4) ibid. 34. 187.

Man kann aber wohl annehmen, dass die Benzoinreaction eine secundäre sei, und zuerst wahrscheinlich sehr complicirte Verbindungen entstehen, die sich aus der Verbindung von Aldehyd mit Blausäure:

$$C^6H^5CH\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix}$$

herleiten lassen.

Ueber die Natur und Constitution des Benzoins und seiner zahlreichen Derivate, die im Laufe der Zeit entdeckt wurden, ist man lange im Unklaren gewesen.

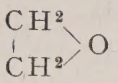
Nach der Ansicht Städelers[1]) stehen die Körper der Benzoinreihe in einfachster Beziehung zu denen der Glycolreihe, und leiten sich in gleicher Weise vom Stilben ab, wie letztere vom Aethylen. Auf experimentellem Wege war schon früher der nahe Zusammenhang zwischen der Benzoin- und Stilbengruppe bewiesen worden, indem es Limpricht und Schwanert[2]) gelang, das Stilbenbromid in Hydrobenzoin und dieses in Benzoin und Benzil überzuführen.

Städeler betrachtet nun die Benzoine als Glycole, in denen zwei, an einem Kohlenstoff haftende Wasserstoffatome, durch Phenylreste ersetzt sind, und stellt desshalb für beide Reihen folgende correspondirende Formeln auf:

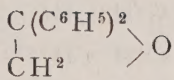
CH^2	$C(C^6H^5)^2$
$\|\|$	$\|\|$
CH^2	CH^2
Aethylen	Stilben

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 155. 33.

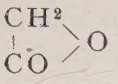
2) ibid. 145. 330.



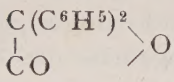
Aethylenoxyd



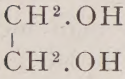
Desoxybenzoin



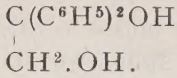
Glycolid



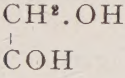
Benzil



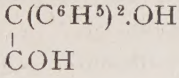
Aethylenalkohol



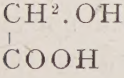
Hydrobenzoin



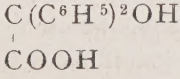
Glycolaldehyd



Benzoin



Glycolsäure



Benzilsäure.

Das Wesentliche dieser Formeln ist die Annahme der Bindung zweier Phenylreste an einem Kohlenstoffatom.

Diese Ansicht Städelers fand jedoch keine allgemeine Anerkennung, weil dieselbe sich nicht mit der Bildung des Stilbens aus Benzylsulfür, und der Ueberführung des ersteren in Dibenzyl beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure, in Einklang bringen lässt.

Bekanntlich entsteht das Stilben beim Erhitzen von Benzylsulfur oder Sulfid durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff;

$$\begin{matrix} C^6H^5CH^2 \\ C^6H^5CH^2 \end{matrix}\!\!>\!S = \begin{matrix} C^6H^5CH \\ \| \\ C^6H^5CH \end{matrix} + H^2S,$$

und es ist wohl kaum denkbar, dass dabei eine Verschiebung der Atomgruppen im Sinne der von Städeler aufgestellten Formeln eintreten könne, und demgemäss das Stilben die Formel

$$\begin{matrix} C^6H^5CH \\ \| \\ C^6H^5CH \end{matrix}$$

besitzen müsse. Ebenso konnte man nicht zu der Ansicht hinneigen, dass bei einer so leichten Bildung, wie die des Benzoin's oder Hydrobenzoin's aus Bittermandelöl, eine Wanderung der Phenylgruppe stattfinden solle.

Aus diesen Betrachtungen folgerten Zinke und Rekulé[1]), dass an jedem Kohlenstoffatom nur eine Phenylgruppe sitzen könne, und indem sie, vom Stilben ausgehend, noch eine eigenthümliche Bindung der Sauerstoffatome in den Benzoinkörpern annahmen, stellten sie folgende Formeln für das Benzoin und seine Derivate auf:

$$\begin{matrix} C^6H^5-CH.OH. \\ | \\ C^6H^5-CH.OH. \end{matrix}$$

Hydrobenzoin

$$\begin{matrix} C^6H^5-C \\ | \\ C^6H^5-C \end{matrix}\!\!>\!OO$$

Benzil

$$\begin{matrix} C^6H^5-CH \\ | \quad > O \\ C^6H^5-C-.OH. \end{matrix}$$

Benzoin

$$\begin{matrix} C^6H^5-CH \\ | \quad > O \\ C^6H^5-CH \end{matrix}$$

Desoxybenzoin

$$\begin{matrix} C^6H^5-C.-.OH. \\ > O \\ C^6H^5-C-.OH. \end{matrix}$$

Benzilsäure.

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch 6. 489.

Wenn nun auch hinsichtlich der Stellung der Phenylgruppen ein positiver Beweis erbracht war, so fehlt es doch an einem solchen für die eigenthümliche Bindung der Sauerstoffatome.

Vollständige Klarheit über die Constitution der Benzoine verdanken wir erst Grimaux und Radziszewski[1]). Letzterer nahm an, dass, falls die Constitution des Desoxybenzoin's der von Rekulé aufgestellten Formel entspräche, er bei Einwirkung von fünffach Chlorphosphor ein Dichlorstilben erhalten müsse; er erhielt jedoch Monochlorstilben und dieses führte ihn auf den Gedanken, dass das Desoxybenzoin ein Keton sein müsse. Ein Versuch bestätigte seine Vermuthung vollständig, indem er ein Gemisch von phenylessigsaurem und benzoesaurem Kalk der trockenen Destillation unterwarf, erhielt er einen Körper, welcher sich als identisch mit Desoxybenzoin erwies. Demzufolge ist letzteres als Benzylphenylketon zu betrachten:

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CH^2 \\ \quad\quad\quad | \\ C^6H^5 - CO. \end{array}$$

Bei der Einwirkung von Brom auf Desoxybenzoin erhielten Limpricht und Schwanert ein Dibromid von der Formel $C^6H^5 - CBr^2 - CO - C^6H^5$, welches mit Wasser auf 160° erhitzt Benzil gab und demgemäss letzteres nur nach der Formel

$$\begin{array}{l} C^6H^5CO \\ \quad\quad | \\ C^6H^5CO \end{array}$$

constituirt sein kann.

---

1) Ber. d. deutsh. chem. Gesellsch. 6. 489.

Da das Benzil sehr leicht durch Oxydation von Benzoin oder Hydrobenzoin erhalten werden kann, so müssen die beiden letzteren dementsprechend constituirt sein und wir erhalten für die ganze Gruppe folgende Formeln:

C^6H^5CHOH	C^6H^5CO
C^6H^5CO	$C^6H^5CH^2$
Benzoin	Desoxybenzoin
C^6H^5CHOH	C^6H^5CO
C^6H^5CHOH	C^6H^5CO
Hydrobenzoin	Benzil.

Die Constitution der Benzilsäure war schon vorher durch die Arbeiten Jena's[1]) festgestellt worden, indem es ihm gelang, dieselbe durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Diphenylessigsäure überzuführen. Demnach muss bei der Bildung der Benzilsäure aus Benzil eine Wanderung einer Phenylgruppe an das zweite Kohlenstoffatom der Aethylengruppe stattfinden und ergibt sich für die Benzilsäure die Formel:

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \diagdown\!\diagup C \diagup\!\diagdown \begin{matrix} OH. \\ COOH \end{matrix}$$

Nach diesen Anschaungen gehört sowohl die Bildung des Benzoins aus Bittermandelöl, als auch die der Benzilsäure aus Benzil, in jene eigenthümliche Klasse von Reactionen, bei denen eine Verschiebung einzelner Atome und Atomgruppen im Molekül stattfindet, und welche man als intramolekulare Umlagerungen zu bezeichnen pflegt.

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 155. 77.

Trotz des lebhaften Interesses, welches gerade diese Vorgänge in neuerer Zeit bei den Chemikern gefunden haben, ist die Benzoinreaction bisher bei anderen Aldehyden kaum untersucht worden. Der einzige dahin zielende Versuch, der schon vor längerer Zeit bekannt geworden, ist der von Rossel.[1])

In der Hoffnung, eine dem Benzoin entsprechende Modification des Anisaldehyd's zu erhalten, löste derselbe Cyankalium in verdünntem Alkohol und sättigte die Lösung mit Anisaldehyd. Als jedoch selbst nach drei Monaten in der Lösung keine Abscheidung von Krystallen zu bemerken war, versetzte er sie mit soviel Wasser, dass eine leichte Trübung eintrat und liess noch einige Tage unter öfterem Umschütteln stehen. Nach Verlauf dieser Zeit erhielt er einen in Nadeln krystallisirenden Körper, jedoch in so geringer Menge, dass er denselben nur sehr oberflächlich studiren konnte und auf weitere Untersuchungen verzichten musste. Dass dieser Körper wirklich Anisoin war, ist durch meine Untersuchung bestätigt worden.

Noch wäre zu erwähnen, dass A. Raab[2]) vor einigen Jahren einen Körper, den er Cuminoin genannt hat, von der Formel $C^{20}H^{24}O^2$, beschrieben hat, welchen er durch Oxydation des von ihm dargestellten Hydrocuminoin's erhalten hat. Die zum Belege der Formel beigelegte Analyse, welche zwar mit der dort gegebenen Berechnung genau übereinstimmt, ist jedoch wertlos, weil die Berechnung selbst für den Kohlenstoffgehalt irrthümlich um 5% zu

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 151. 33.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 10. 55.

niedrig ist. Denselben Körper durch Einwirkung von Cyankalium auf Cuminol zu erhalten, ist Herrn Raab nicht gelungen.

Das von mir durch diese Reaction gewonnene Cuminoin zeigt ganz andere Eigenschaften als der von A. Raab beschriebene Körper, und kann demnach derselbe keinenfalls das dem Benzoin analoge Produkt des Cuminol's sein.

Vor kurzer Zeit hat jedoch Herr Professor Emil Fischer[1]) nicht nur aus dem Furfurol durch Einwirkung von Cyankalium Körper erhalten, welche dem Benzoin vollständig analog constituirt sind, sondern es gelang ihm auch durch dieselbe Reaction ein Benzoin zu gewinnen, welches zugleich die Furfur- und Phenyl-Gruppe enthält.

Hiedurch war der Beweis geliefert, dass die Benzoinbildung durchaus nicht eine Eigenthümlichkeit des Bittermandelöls allein sei, sondern auch mit andern Aldehyden ansgeführt werden könne. —

Ich habe nun auf Anregung des Herrn Professor Emil Fischer Cuminol und Anisaldehyd in dieser Hinsicht untersucht und dabei zwei dem Benzoin analoge Körper erhalten, welche als Cuminoin und Anisoin bezeichnet werden können. Die Bildung dieser Produkte erfolgte unter ähnlichen Bedingungen, indessen viel langsamer und schwieriger, wie die des Benzoin, beim Kochen der Aldehyde in alkoholischer Lösung mit Cyankalium. Die Ausbeute ist wesentlich bedingt durch die Concentration der Lösungen und die Menge des angewandten Cyankalium's.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 12. 1334.

Cuminoin.

Zur Darstellung dieses Körpers werden 10 gr Cuminol mit 10 gr Wasser, 20 gr Alkohol und 2 gr Cyankalium ein und eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht; die Flüssigkeit färbt sich hiebei dunkelgelb und scheidet in der Kälte, nach einigen Stunden, gelbliche nadelförmige Krystalle in reichlicher Menge ab. Dieselben werden auf einem Filter gesammelt und mit 50% Alkohol ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. Aus der Mutterlauge gewinnt man nach Zusatz von weiteren 3 gr Cyankalium und nach mehrstündigem Kochen noch eine zweite ziemlich beträchtliche Krystallisation.

Die vereinigte Krystallmasse wird zur Reinigung in wenig Aether gelöst, mit einer grossen Menge Ligroin, vom Siedepunkt 70 bis 75°, versetzt und der Aether zum grössten Theil abdestillirt. Beim Erkalten scheidet sich alsdann das Cuminoin in weissen nadelförmigen Krystallen ab, und nach Wiederholung dieser Operation ist dasselbe vollkommen rein.

Die Ausbeute beträgt circa 40 bis 45% des angewandten Cuminols.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Präparates ergab folgende Zahlen:

0,230 gaben 0,682 CO^2 und 0,166 H^2O

berechnet für $C^{20}H^{24}O^2$:	gefunden:
C = 81,08	C = 80,87
H = 8,10	H = 8,02
O = 10,81	

Das Cuminoin krystallisirt in feinen weissen Nadeln und schmilzt bei 98°; beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt es zum Theil unzersetzt, zum Theil geht es wieder in Cuminol über; in Wasser ist es sehr wenig, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Benzol uud Toluol, schwerer in Ligroin löslich. In concentrirter Essig-, Salz- oder Schwefelsäure löst es sich ebenfalls sehr leicht, fällt jedoch beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus. Fehling'sche Lösung reducirt es schon in der Kälte; die alkoholische nicht zu verdünnte Lösung färbt sich auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge blauviolett.

Gemäss der Benzoinformel kann man nur folgende Constitution für das Cuminoin annehmen:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CH - C^6H^4CO$$
$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CH - C^6H^4CH.OH.$$

Hydrocuminoin.

Behandelt man die alkoholische Lösung von Cuminoin mit Natriumamalgam bis die violette Farbe verschwunden ist, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, die in Alkohol sehr schwer löslich sind. Trotz mehrmaligem Umkrystallisiren aus verchiedenen Lösungsmitteln ist es mir nicht gelungen, einen einheitlichen Körper zu erhalten; der Schmelzpunkt schwankte zwischen 186 und 194°. Der Körper enthält höchst wahrscheinlich das Pinakon des Cuminols. Wegen Mangel an Material konnte ich jedoch denselben nicht näher untersuchen.

Die von diesen Krystallen getrennte Mutterlauge gibt beim Eindampfen ein harziges Produkt, aus dem sich jedoch bei der Behandlung mit Ligroin Krystalle abscheiden, die constant bei 135° schmelzen und identisch mit dem von A. Raab[1]) durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Cuminol erhaltenen Hydrocuminoin sind Derselbe Körper ist übrigens schon früher von Ad. Claus[2]) durch Behandlung von Cuminol mit Natriumamalgam dargestellt und beschrieben worden. Charakteristisch für denselben ist die schon von Claus beobachtete kirschrothe Färbung, welche dieser Körper mit concentrirter Schwefelsäure gibt, welche Reaction von Raab übersehen worden ist.

Desoxycuminoin.

Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Cuminoin wird ebenfalls ein geringer Theil desselben Hydrocuminoin übergeführt; die weitaus grössere Menge desselben wird jedoch in ein dem Desoxybenzoin analoges Produkt übergeführt.

Man löst zu diesem Zweck das Cuminoin in Alkohol und lässt alkoholische Salzsäure und Zinn solange unter gelindem Erwärmen einwirken, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Kalilauge nicht mehr die, für das Cuminoin charakteristische blauviolette Färbung gibt. Man verdünnt hierauf mit Wasser, extrahirt mit Aether und krystallisirt den Rückstand nach dem Verdampfen des Aethers aus verdünntem Alkohol um.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 10. 55.

2) Annal. d. Chem. u. Pharm. 137. 104.

Das so gewonnene Produkt enthält noch beträchtliche Mengen von Hydrocuminoin. Um es von diesem zu trennen, löst man den Körper in Alkohol, setzt der Lösung soviel Wasser zu, dass dieselbe in der Siedehitze eben noch klar bleibt, und kühlt unter fortwährendem Umschütteln schnell ab. Die Flüssigkeit trübt sich durch ausgeschiedene Oeltröpfchen sofort milchig und sehr bald findet eine reichliche Abscheidung von Krystallen statt, die grösstentheils aus Desoxycuminoin bestehen, während das leichter lösliche Hydrocuminoin noch in der Mutterlauge enthalten ist, und erst bei längerem Stehen in der Kälte ausfällt. Man filtrirt desshalb schnell ab, presst die erhaltenen Krystalle zwischen Fliesspapier und krystallisirt sie noch zwei bis dreimal in derselben Weise um. Aus der Mutterlauge kann man durch Eindampfen und öfteres Umkrystallisiren der so erhaltenen Krystalle das Hydrocuminoin gewinnen, doch ist die Ausbeute sehr gering.

Dem Desoxycuminoin kommt die Formel zu:

$$\begin{array}{l} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{array} CH - C^6H^4CH^2$$

$$\begin{array}{l} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{array} CH - C^6H^4\overset{|}{C}O$$

Dasselbe krystallisirt in sehr feinen Blättchen, ist in Wasser schwer, leicht in verdünntem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 58°; beim Erhitzen destillirt unter Abscheidung von Kohle ein nicht mehr krystallisirendes Oel von aromatischem Geruch über.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

0,1926 gaben 6,6040 CO^2 und 0,1479 H^2O

berechnet für $C^{20}H^{24}O$:	gefunden:
C = 85,71	C = 85,52
H = 8,57	H = 8,53
O = 5,71	

Cuminil.

Bei der Oxydation mittelst Salpetersäure oder Chlor verliert das Benzoin bekanntlich zwei Wasserstoffatome und geht in Benzoin über. Behandelt man dagegen Cuminoin mit concentrirter Salpetersäure, so erhält man schmierige, nicht krystallisirende Nitroprodukte, während verdünnte Salpetersäure auf Cuminoin nicht einwirkt. Mit Sicherheit gelingt die Darstellung des Cuminils nur bei der Oxydation mittels trockenem Chlor, und auch die Anwendung dieses Oxydationsmittels erfordert besondere Vorsichtsmassregeln. Die besten Resultate erhält man bei folgendem Verfahren:

In 2 gr auf dem Wasserbade geschmolzenes Cuminoin wird ein rascher Strom von trockenem Chlor sechs bis acht Minuten lang eingeleitet, wobei sofort beträchtliche Mengen Salzsäure entweichen. Die Anwendung grösserer Mengen von Substanz und längeres Einleiten von Chlor ist nicht rathsam, weil sonst Chlorsubstitutionsprodukte gebildet werden. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse wird zur Entfernung mechanisch anhängenden Chlors einigemale mit Wasser ausgekocht, getrocknet, und so oft aus Ligroin umkrystallisirt, bis die ausgeschiedenen Krystalle chlorfrei sind. —

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0,1302 gaben 0,3885 CO^2 und 0,0870 H^2O

berechnet für $C^{20}H^{22}O^2$:	gefunden:
C = 81,63	C = 81,37
H = 7,48	H = 7,42
O = 10,88	

Das Cuminil krystallisirt in grossen, schwefelgelben Prismen, die bei 84° schmelzen; es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, etwas schwerer in Ligroin, kaum in Wasser, und destillirt unzersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Zersetzung mit gelber Farbe.

Seine Constitution entspricht der Formel:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CH - C^6H^4.CO$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CH - C^6H^4.CO$$

Cuminilsäure.

Bei der Behandlung mit Alkalien wird das Cuminil ähnlich dem Benzil unter Wasseraufnahme in eine einbasische Säure, die Cuminilsäure, übergeführt, indem die eine der CO-Gruppen in die Carboxylgruppe übergeht, während an der zweiten, durch Anlagerung von Wasserstoff, eine Hydroxylgruppe gebildet wird und in die dabei eintretende Lücke der Benzolrest eintritt, welcher vorher mit der, in die Carboxylgruppe übergegangenen CO-Gruppe verbunden war:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH - C^6H^4 - CO$$
$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH - C^6H^4 - CO \quad + H^2O$$

Cuminil.

$$= \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH - C^6H^4 \qquad ,OH.$$
$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH - C^6H^4 \qquad COOH.$$

Cuminilsäure.

Dieser Vorgang findet schon bei halbstündigem Kochen des Cuminil's mit alkoholischem Kali statt, wobei sich die Lösung dunkelblauviolett färbt. Bei dieser Darstellungsmethode erhält man jedoch nur geringe Mengen Cuminilsäure; der weitaus grössere Theil des Cuminil's wird in Cuminsäure, unter gleichzeitiger Rückbildung von Cuminol und Cuminoin, übergeführt:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH - C^6H^4 - CO$$
$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH - C^6H^4 - CO \quad + H^2O$$

Cuminil.

$$= \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH - C^6H^4 - COOH$$

Cuminsäure.

$$+ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH - C^6H^4 - COH$$

Cuminol.

$$2 \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH - C^6H^4 - CO$$
$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH - C^6H^4 - CO \quad + 2\,H^2O =$$

Cuminil.

$$2\,\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH - C^6H^4 - COOH$$

Cuminsäure.

$$+\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH - C^6H^4 - \begin{matrix}CO\\|\\CH.OH.\end{matrix}$$

Cuminoin.

Weit glatter als nach dieser Methode erfolgt die Bildung der Cuminilsäure beim Schmelzen mit Kali.

Man löst zu diesem Zwecke im Silbertiegel 10 gr Aezkali in 5 gr Wasser, dampft die Lösung bis zur Bildung einer Krystallhaut ab und fügt 1 gr Cuminil zu. Dasselbe schmilzt zunächst und färbt sich dunkelgrau, fast schwarz. Beim Umrühren verschwindet die Farbe allmälig, und es scheidet sich das Kaliumsalz der Cuminilsäure als feste gelbliche Masse ab. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in viel Wasser gelöst — (bei Zusatz von wenig Wasser scheidet sich das cuminilsaure Kalium ölig ab) — und mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wobei sich die Cuminilsäure in feinen weissen Nadeln abscheidet. Dieselbe ist durch kleine Mengen von Cuminsäure verunreinigt, wovon sie am besten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wird. Die Ausbeute beträgt etwa 70 % des angewandten Cuminil's.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure gab folgende Zahlen:

0,214 gaben 0,6013 CO^2 und 0,1462 H^2O.

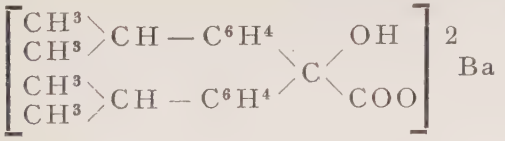
berechnet für $C^{20}H^{24}O^3$:	gefunden:
C = 76,92	C = 76,86
H = 7,69	H = 7,59
O = 15,38	

Der Schmelzpunkt der Cuminilsäure liegt zwischen 119 und 120°. Dieselbe krystallisirt in feinen weissen Nadeln, die in Wasser sehr schwer, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schöner gelbrother Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet; beim Erhitzen schmilzt sie zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Bildung weisser Dämpfe unter Abscheidung von Kohle. Von ihren Salzen sind die der Alkalien sehr leicht in Wasser löslich, schwerer die der alkalischen Erden, fast unlöslich die der Schwermetalle. Man erhält die Salze sehr leicht, wenn man die Cuminilsäure in Ammoniak löst, so lange kocht, bis das überschüssige Ammoniak sich verflüchtigt hat, und dann die Lösung des betreffenden Metallsalzes zusetzt.

Die Barytbestimmung des bei 100° getrockneten Baryumsalzes ergab folgende Zahlen:

0,1336 gaben 0,0418 SO^4Ba,

woraus sich für das Barytsalz die Formel:



ergibt.

berechnet für $(C^{20}H^{23}O^3)^2$ Ba.	gefunden:
Ba 18,05	Ba 18,39

Meine Versuche, durch Oxydation der Cuminilsäure zu einem dem Benzophenon analogen Körper des Cuminil's zu gelangen, führten zu keinem Resultat. Bei der Oxydation mit saurem chromsauren

Kali in essigsaurer Lösung liefert die Cuminilsäure hauptsächlich Cuminsäure, und daneben eine sehr geringe Menge eines indifferenten Oeles, welches wahrscheinlich Dicuminilketon ist.

Anisoin.

Die Darstellung dieses Körpers geschieht auf ähnliche Weise wie die des Cuminoins; jedoch muss man concentrirtere Lösungen und eine grössere Menge Cyankalium anwenden, sowie längere Zeit kochen. In Folgendem gebe ich die Bedingungen an, bei welchen ich die grösste Ausbeute erhielt: 10 gr Anisaldehyd werden in 10 gr Alkohol und 8 gr Wasser gelöst, mit 2 gr reinem Cyankalium versetzt und am Rückflusskühler gekocht. Nach zwei Stunden fügt man weitere 2 gr Cyankalium zu und setzt das Erhitzen noch 1 bis 2 Stunden fort. Die erkaltete Lösung erstarrt bei längerem Stehen zu einem Krystallbrei von Anisoin. Dasselbe wird abfiltrirt und mit verdünntem Alkohol sorgfältig ausgewaschen. Die Mutterlauge mit weiteren 3 gr Cyankalium versetzt, und wiederum 2 bis 3 Stunden erhitzt, gibt noch eine zweite Krystallisation desselben Produktes. Die vereinigte gut ausgewaschene Krystallmasse wird, nachdem sie zwischen Fliesspapier abgepresst ist, zwei bis dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, worauf der Körper vollkommen rein ist. Die Ausbeute beträgt 60—70 % des angewandten Anisaldehyds.

Die Analyse des zwischen 90 und 100° getrockneten Präparates ergab folgende Zahlen, die mit denen von Rossel gefundenen annähernd übereinstimmen:

0,2104 gaben 0,5436 CO^2 und 0,1145 H^2O

berechnet für $C^{16}H^{16}O^4$:	gefunden:	Rossel fand:
C = 70,58	C = 70,42	C = 70,06
H = 5,88	H = 6,04	H = 6,03
O = 23,53		

Die Constitution des Anisoins wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$CH^3 - O - C^6H^4 - CO$$
$$CH^3 - O - C^6H^4 - CH.OH.$$

Bezüglich der Eigenschaften des Anisoins habe ich die Angaben von Rossel[1]) grösstentheils bestätigt gefunden; nur den Schmelzpunkt fand ich bei 113°, während Rossel denselben bei 109 bis 110° angibt.

Charakteristisch für die Verbindung ist das schon von Rossel beobachtete Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Uebergiesst man Anisoin mit concentrirter Schwefelsäure, so löst es sich unter vorübergehender Röthung mit blassgrüner Farbe, die beim Erwärmen gelb wird; erhitzt man nun stärker, so tritt eine purpurrothe Färbung ein. Diese Reaction ist so empfindlich, dass man noch die geringsten Spuren von Anisoin dadurch erkennen und nachweisen kann. Den Angaben Rossel's habe ich noch zuzufügen, dass der Körper beim Erhitzen fast unzersetzt destillirt, und dass derselbe ebenso wie die entsprechenden Verbindungen des Furfurol's, Benzaldehyd's und Cuminol's alkalische Kupferlösungen schon in der Kälte reducirt.

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 151. 35.

Anisil

erhält man durch Einleiten von Chlor in geschmolzenes Anisoin unter denselben Vorsichtsmassregeln wie oben für die Darstellung des Cuminil's angegeben wurde. Eleganter und glatter geht jedoch seine Bildung bei der Oxydation des Anisoins mit Fehling'scher Lösung vor sich.

Man löst zu diesem Zweck einen Theil Anisoin in 5 Theilen 70% Alkohol und setzt unter Erhitzen solange eine concentrirte alkalische Kupferlösung zu, bis die Flüssigkeit blau gefärbt ist. Hierauf filtrirt man die Lösung noch heiss von abgeschiedenem Kupferoxydul ab, fällt das Anisil mit Wasser aus und krystallisirt es aus Alkohol um.

Die Ausbeute ist quantitativ:

0,245 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,6379 CO^2 und 0,1136 H^2O

berechnet für $C^{16}H^{14}O^4$:	gefunden:
C = 71,11	C = 71,01
H = 5,18	H = 5,15
O = 23,70	

Das Anisil krystallisirt in feinen, goldgelben Nadeln, die bei 133° schmelzen und hat die Formel:

$$CH^3 - O - C^6H^4 - CO$$
$$CH^3 - O - C^6H^4 - CO.$$

Die Verbindung ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer, in Wasser unlöslich und destillirt unzersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper unter Zersetzung mit safrangelber Farbe,

Anisilsäure.

Durch Alkalien wird das Anisil in die der Benzilsäure entsprechende Anisilsäure von der Formel:

$$\begin{matrix} CH^3 - O & C^6H^4 \\ CH^3 - O & C^6H^4 \end{matrix} \diagdown\!\diagup C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$$

übergeführt. Dieselbe bildet sich neben Anissäure schon beim kurzen Kochen des Anisil's mit alkoholischem Kali; quantitativ erhält man sie beim Schmelzen des Anisil's mit Kali unter denselben Bedingungen, wie oben für die Cuminilsäure angegeben wurde. Die Anisilsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadeln, die bei 164° schmelzen. In Wasser ist sie schwer, in Alkohol leicht löslich.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

0,212 der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,5175 CO^2 und 0,107 H^2O

berechnet für $C^{16}H^{16}O^5$:	gefunden:
C = 66,66	C = 66,53
H = 5,55	H = 5,60
O = 27,78	

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Anisilsäure mit prachtvoller rothvioletter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser verschwindet. Trocken erhitzt schmilzt sie zu einer rothgefärbten Flüssigkeit, die beim stärkeren Erhitzen erst blau dann grün wird und schliesslich unter Abscheidung von Kohle rothviolette Dämpfe entwickelt.

Mit den Alkalien bildet die Anisilsäure leicht lösliche Salze; etwas schwerer löslich ist das Barytsalz, welches bei 100° getrocknet die Formel

$$\left(\begin{matrix}CH^3-O-C^6H^4\\CH^3-O-C^6H^4\end{matrix}\diagdown\!\!\diagup C\diagup\!\!\diagdown\begin{matrix}OH\\COO\end{matrix}\right)^2 Ba$$

hat. Die Barytbestimmung desselben gab folgende Zahlen:

0,124 Substanz gaben 0,0412 SO^4Ba

berechnet für $(C^{16}H^{15}O^5)^2$ Ba:	gefunden:
Ba = 19,26	Ba = 19,51

Durch Oxydationsmittel wird die Anisilsäure analog der Benzilsäure sehr leicht in Kohlensäure, Wasser und Dimethyldioxybenzophenon gespalten, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH^3-O-C^6H^4\\CH^3-O-C^6H^4\end{matrix}\diagdown\!\!\diagup C\diagup\!\!\diagdown\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + O$$

$$= CO\diagup\!\!\diagdown\begin{matrix}C^6H^4.O.CH^3\\C^6H^4.O.CH^3\end{matrix} + CO^2 + H^2O.$$

Dimethyldioxybenzophenon.

Zur Darstellung dieses Ketons löst man die Anisilsäure in Eisessig, fügt eine concentrirte, wässrige Lösung von saurem chromsauren Kali zu und erhitzt zum Sieden. Es tritt sehr bald eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäure ein, und gleichzeitig geht die gelbrothe Farbe der Flüssigkeit in schmutziges Grün über. Nach Aufhören der Gasentwicklung kocht man noch einige Minuten und fällt dann das Produkt mit Wasser. Geringe Mengen von gleichzeitig gebildeter Anissäure kann man leicht durch Behandeln mit Ammoniak entfernen. Der Körper krystallisirt aus heissem Alkokol in langen, farblosen Nadeln, ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol sehr

schwer, in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich; er schmilzt bei 144° und destillirt bei stärkerem Erhitzen unzersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit grüngelber Farbe.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0,2415 Substanz gaben 0,6570 CO^2 und 0,1235 H^2O.

berechnet für $C^{15}H^{14}O^5$:	gefunden:
C = 74,38	C = 74,19
H = 5,78	H = 5,68
O = 19,83	

Die Verbindung ist ein Derivat des von Städel und Gail[1]) dargestellten Dioxybenzophenons, welche dasselbe aus dem Dioxydiphenylmethan durch Oxydation mittelst Chromsäure erhielten. Später ist derselbe Körper von Graebe und Caro[2]) durch Erhitzen von Aurin mit Wasser auf 220 bis 250° dargestellt worden, wobei dasselbe unter Hinzunahme der Elemente des Wassers in Dioxybenzophenon und Phenol nach folgender Gleichung gespalten wird:

$$\begin{matrix} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \end{matrix} \diagdown\!\diagup C \diagup\!\diagdown \begin{matrix} C^6H^4 \\ O \end{matrix} + H^2O$$

$$= C^6H^5OH + CO \begin{matrix} \diagup C^6H^5 - OH \\ \diagdown C^5H^5 - OH \end{matrix}$$

Ebenso entsteht derselbe Körper nach Baeyer und Burkhardt[3]) beim Schmelzen von Phenolphtalein mit Kali, wobei ebenfalls unter Mitwirkung

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 11. 746.
2) ibid. 11. 1348.
3) ibid. 11. 1299.

des Wassers Dioxybenzophenon und Benzoesäure gebildet werden.

$$C^6H^4\begin{cases}C(C^6H^4OH)^2\\ CO\end{cases}O + H^2O$$

$$= C^6H^5 - COOH + CO\begin{cases}C^6H^5 - OH\\ C^6H^5 - OH\end{cases}$$

Aus dem durch letztere Reaction dargestellten Dioxybenzophenon, das ich der Güte des Herrn Professor Baeyer verdanke, habe ich durch Einführung zweier Methylgruppen ein Produkt erhalten, das mit dem durch Oxydation mittelst saurem chromsauren Kali aus Anisilsäure dargestellten, in jeder Beziehung übereinstimmende Eigenschaften zeigt. Die Methylirung geht sehr leicht und glatt vor sich, wenn man Dioxybenzophenon mit der berechneten Menge alkoholischen Natron's, überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol 12 bis 15 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erwärmt. Aus Alkohol mehreremal umkrystallisirt hat der so erhaltene Körper genau denselben Schmelzpunkt, wie das aus Anisilsäure erhaltene Dimethyldioxybenzophenon. Ebenso sind die Krystallform- und Löslichkeits-Verhältnisse vollständig gleich.

Die Analyse des aus Dioxybenzophenon erhaltenen Methylaethers ergab folgende Zahlen:

0,2049 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,5575 CO^2 und 0,108 H^2O

berechnet für $C^{15}H^{14}O^3$:	gefunden:
C = 74,38	C = 74,25
H = 5,78	H = 5,85
O = 19,83	

Durch Brom wird sowohl das aus Dioxybenzophenon als auch das aus Anisilsäure dargestellte Dimethyldioxybenzophenon in ein Dibromid von der Formel $C^{15}H^{12}Br^2O^3$ übergeführt. Man löst zu diesem Zwecke den Dimethylaether in Chloroform, setzt überschüssiges Brom zu, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockene, und krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol (1 Theil Benzol und 2 Theile Alkohol) um.

Bei der Brombestimmung, welche nach der üblichen Methode durch Glühen mit Aetzkalk ausgeführt wurde, fand ich bei beiden Bromiden fast dieselben Zahlen.

0,2470 des aus Anisilsäure dargestellten Dioxydimethylbibrombenzophenons gaben 0,2327 Ag Br

berechnet für $C^{15}H^{12}Br^2O^3$:	gefunden:
Br = 40,00	Br = 40,09

und 0,2893 des aus Dioxybenzophenon erhaltenen Bromproduktes gaben 0,2731 Ag Br

berechnet für $C^{15}H^{12}Br^2O^3$:	gefunden:
Br = 40,00	Br = 40,17

Beide Bibromide sind dimorph. Aus verdünnten Lösungen krystallisiren sie in farblosen, feinen Nadeln, die sich strauchartig vereinigen; aus concentrirten Lösungen in feinen Tafeln. Dieselbe Beobachtung hinsichtlich der Dimorphie haben Baeyer und Burkhardt beim Krystallisiren von Dioxybenzophenon aus Wasser, gemacht.

Ebenso schmelzen beide Bromide constant bei 181°, beide sind in Wasser und kaltem Alkohol fast unlöslich, in heissem Alkohol, Aether und Ligroin sehr schwer, in Chloroform und Benzol leicht löslich. Ihre Identität scheint mir somit nach diesen voll-

ständig übereinstimmenden Eigenschaften hinreichend bewiesen.

Die umgekehrte Ueberführung des Dimethylaethers in Dioxybenzophenon ist mir dagegen nicht gelungen; erwärmt man die Verbindung im zugeschmolzenen Rohr mit Salzsäure auf 120°, so werden zwar leicht beide Methylgruppen als Chlormethyl abgespalten, das hiebei wahrscheinlich gebildete Dioxybenzophenon wird jedoch gleichzeitig weiter verändert. Beim Oeffnen des Rohres entwich neben Chlormethyl Kohlensäure, während die salzsaure Lösung Phenol enthielt und einen Körper, welcher die Farbenreactionen des Aurin's zeigte.

Zersetzungsproducte derselben Art: Kohlensäure, Phenol und Aurin erhielt ich auch beim Erhitzen von Dioxybenzophenon mit Salzsäure auf 120°. Die Reaction lässt sich durch folgende Betrachtungen erklären:

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Dimethyldioxybenzophenon wird dasselbe unter Abspaltung von Chlormethyl in Dioxybenzophenon übergeführt:

$$CO\begin{matrix}\diagup C^6H^4OCH^3 \\ \diagdown C^6H^4OCH^3\end{matrix} + 2HCl$$

$$= 2CH^3Cl + CO\begin{matrix}\diagup C^6H^4OH \\ \diagdown C^6H^4OH.\end{matrix}$$

Letzteres spaltet sich jedoch sogleich durch Einwirkung von Wasser in Kohlensäure und Phenol.

$$CO\begin{matrix}\diagup C^6H^4OH \\ \diagdown C^6H^4OH\end{matrix} + H^2O = 2C^6H^5OH + CO^2.$$

Dieses Phenol wirkt nun auf ein anderes Molecül Dioxybenzophenon ein und bildet unter Wasseraustritt Aurin.

$$CO\begin{matrix}\diagup C^6H^4OH \\ \diagdown C^6H^4OH\end{matrix} + C^6H^5OH$$

$$= H^2O + \begin{matrix}C^6H^4OH \diagdown \\ C^6H^4OH \diagup\end{matrix} C \begin{matrix}\diagup C^6H^4 \\ | \\ \diagdown O\end{matrix}$$

Die Bildung des Dimethyldioxybenzophenons aus Anisilsäure gestattet bestimmte Schlüsse auf die Stellung der Methoxylgruppen. Die Umwandlung des Anisil's in Anisilsäure, welche nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH^3 - O - C^6H^4 - CO \\ CH^3 - O - C^6H^4 - CO\end{matrix} + H^2O$$

$$= \begin{matrix}CH^3O - C^6H^4 \diagdown \\ CH^3O - C^6H^4 \diagup\end{matrix} C \begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown COOH\end{matrix}$$

verläuft, erfolgt bereits beim kurzen Kochen mit alkoholischem Kali; mithin unter Bedingungen, bei welchen eine Verschiebung der substituirenden Gruppen höchst unwahrscheinlich ist. Man ist daher zu der Annahme berechtigt, dass bei der Bildung der Anisilsäure die eine der CO-Gruppen bei dem zweiten Benzolkern in dieselbe Lücke eintritt, welche durch Loslösung der andern CO-Gruppe entstanden ist.

Da das Anisoin und das Anisil als Derivate des Anisaldehyds die Methoxylgruppe in der Parastellung enthalten, — denn ihre Bildungsweise schliesst wohl eine Wanderung der Methoxylgruppe aus, so folgt nach diesen Betrachtungen dieselbe Annahme für die Anisilsäure und das Dimethyldioxybenzophenon selbst.

Hiedurch findet auch die Parastellung der Hydroxylgruppen im Dioxybenzophenon, welche durch

die Untersuchung von Beck[1]) zwar wahrscheinlich aber nicht hinlänglich bewiesen war, ihre Bestätigung. Die vollständig übereinstimmenden Eigenschaften des aus Anisilsäure und Dioxybenzophenon erhaltenen Dimethylaethers habe ich oben schon hervorgehoben.

Aus der Identität des aus Anisilsäure dargestellten Methylaethers des Dioxybenzophenons mit dem aus letzterem durch Methylirung erhaltenem, ist zugleich die Parastellung zweier Hydroxylgruppen im Aurin festgestellt, denn wie schon oben angedeutet, gelang es Graebe und Caro sowohl aus Aurin Dioxybenzophenon zu erhalten, als auch umgekehrt letzteres bei Gegenwart von dreifach Chlorphosphor und Phenol in Aurin überzuführen und es folgt hieraus ebenfalls die Parastellung zweier Amidogruppen im Rosanilin, da das Aurin bekanntlich aus ersterem durch Ersatz der Amidogruppen durch Hydroxyle nach der allgemeinen Methode von Peter Griess dergestellt werden kann.[2])

---

1) Ber. d. deutsch. chem Cesellsch. 10. 1837.

2) Annal. d. Chem. u. Pharm. 179. 184. Graebe u. Caro. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 9. 891. E. u. O. Fischer.